

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Токарева Сергея Дмитриевича** «Синтез, физико-химические характеристики и фотоиндуцированные внутримолекулярные процессы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и их металлокомплексов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

### **Актуальность исследования.**

Стремление к увеличению производительности наряду с уменьшением размеров и энергопотребления электронных устройств стимулирует поиск новых материалов. Традиционные для этой области неорганические материалы начинают постепенно замещаться продуктами органического синтеза. Устройства на их основе отличаются меньшим весом, более широкой вариабельностью характеристик, а развитие методологии лабораторного и промышленного органического синтеза приводит к все большему разрыву в стоимости создания неорганических и органических материалов. Так, например, впервые продемонстрированные в начале 80-х годов тонкопленочные светодиоды на основе органических полупроводников (OLED) в настоящее время являются коммерчески успешным продуктом, широко применяемым для производства долговечных и эффективных цветных дисплеев. Помимо OLED, в последнее время все большее распространение получают органические тонкопленочные транзисторы и недорогие и эффективные органические солнечные батареи. Ключевым моментом в разработке современных высокоэффективных оптических и электронных устройств является понимание электронной структуры как молекулярных, так и полимерных материалов, а также установление надежных зависимостей «структура–свойство». Эти корреляции могут быть использованы как для понимания свойств существующих материалов, так и для прогнозирования идеальных наборов материалов для использования в электронном и оптоэлектронном устройствах следующего поколения. В этой связи, решаемые в диссертационной работе задачи синтеза производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, содержащих арильные и гетарильные фрагменты, их комплексов с катионами различных по природе металлов, изучение их оптических, электрохимических характеристик и фотоиндуцированных внутримолекулярных процессов, а также анализ возможности применения в качестве сенсibilizаторов

проводимости органических и неорганических полупроводников, обуславливают высокую актуальность и значимость настоящей работы.

### **Научная новизна**

Получены неизвестные ранее нейтральные и заряженные производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина симметричного и несимметричного строения, предложены условия синтеза и получен ряд тиофен-содержащих стироловых красителей донорно-акцепторного строения, изучены спектральные и электрохимические свойства полученных соединений.

Получены комплексы производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с катионами  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , определен их состав, проведена оценка их термодинамической устойчивости.

Впервые изучено самопроизвольное восстановление  $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$  в составе комплекса с производными имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы арильного фрагмента лиганда на центральный катион  $Cu(II)$ , сопровождающийся восстановлением  $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$ , получена система, стабилизирующая одновременно  $Cu(I)$  и  $Cu(II)$ .

Исследованы фотофизические свойства комплексов  $Ru(II)$  с производными имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, установлена возможность протекания фотоиндуцированного переноса электрона с комплекса на полупроводниковую матрицу.

### **Практическая значимость.**

Новые тиофен-содержащие красители донорно-акцепторного строения предложены в качестве добавки в полупроводниковый полимерный слой, что повышает его проводимость, а использование полученных композитов в качестве транспортного слоя полимерного светодиода улучшает характеристики светимости устройства.

Информация о структурных и электрохимических условиях протекания самопроизвольного восстановления  $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$  в составе комплексов с органическими лигандами представляет ценность с точки зрения модельных соединений, имитирующих биологические каталитические структуры и их окислительно-восстановительные свойства.

На основе отобранных комплексов  $Ru(II)$  с новыми имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-содержащими лигандами получены гибридные материалы, являющиеся эффективными чувствительными элементами газовых сенсоров, работающих без термической активации при облучении видимым светом. Использование

таких композитных материалов позволяет значительно снизить энергопотребление и габаритные размеры сенсорного устройства.

### **Достоверность и обоснованность результатов и выводов**

Задачи, решаемые автором для достижения поставленной цели, сформулированы на основе критического анализа литературных данных. Полученные научные результаты обоснованы и достоверны, так как базируются на комплексных данных современных физических и физико-химических методов исследования и анализа, в том числе электронной абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, включая методы с временным разрешением, ЯМР- и Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержательны и логически последовательны, не противоречат основным научным положениям и развивают представления о фотоиндуцированных процессах в соединениях донорно-акцепторного строения и их металлокомплексов.

### **Соответствие научным специальностям.**

Цель и реальное содержание диссертационной работы Токарева Сергея Дмитриевича «Синтез, физико-химические характеристики и фотоиндуцированные внутримолекулярные процессы производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина и их металлокомплексов» соответствует двум специальностям: 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

В области органической химии рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03, а именно:

- 1) форм уле специальности: диссертационная работа имеет целью, в том числе направленный *синтез соединений с полезными свойствами или новыми структурам;*
- 2) областям исследования, указанным в паспорте специальности: *выделение и очистка новых соединений - ранее неизвестных нейтральных и заряженных производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина симметричного и несимметричного строения, ряда тиофен-содержащих стироловых красителей донорно-акцепторного строения, комплексов производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с катионами  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ; выявление закономерностей типа «структура – свойство». Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы органического лиганда на центральный катион  $Cu(II)$ ,*

сопровождающийся восстановлением  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  в составе металлокомплекса с производными 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина.

В области физической химии рассматриваемая диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04, а именно:

- 1) формуле специальности: диссертационная работа имеет целью, в том числе *выявление количественных связей между химическим составом, структурой вещества и его свойствами*
- 2) областям исследования, указанным в паспорте специальности: *связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.*

### **Общая характеристика работы.**

Диссертационная работа общим объемом 207 страниц построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и приложения, содержит 52 схемы, 18 таблиц и 147 рисунков. Список литературы включает 254 наименования.

Во введении автор обосновывает актуальность исследования, дает информацию о степени проработанности и перспективности выбранной тематики, формулирует цель работы и задачи для ее выполнения, обосновывает выбор объектов исследования, отражает новизну и практическую значимость работы, дает информацию о личном вкладе автора, апробации работы, а также о структуре рукописи диссертации.

Глава 2 «Литературный обзор» посвящена рассмотрению способов получения и физико-химических свойств производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и их металлокомплексов и разделена на три части. В первой части рассматриваются методы синтеза арил-замещенных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов, их спектральные свойства и области практического применения, такие как индикаторы полярности среды, хемосенсоры на катионы металлов и анионы, компоненты противоопухолевых препаратов. Второй раздел литературного обзора, являясь логическим продолжением первой части, посвящен подробному описанию металлокомплексов имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с переходными металлами. В разделе рассмотрено комплексообразование имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с ионами *d*- и *f*-металлов, изменения спектральных характеристик, вызываемые этим процессом, а также условия формирования металл-органических каркасных структур MOF с участием производных [1,10]фенантролинов. Вследствие уникальности фотофизических процессов,

протекающих в соединениях Ru, и разнообразия их применения, комплексообразованию имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с рутением (II) посвящен отдельный (третий) раздел литературного обзора. В разделе обсуждаются физико-химические свойства и обусловленные ими области практического применения полипиридиновых и полифенантролиновых рутениевых (II) комплексов с производными имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов в качестве основных лигандов, такие как фотосенсибилизаторы полупроводников, сенсоры газов и др. Отмечается, что, несмотря на высокий интерес к данным соединениям, некоторым аспектам уделено недостаточно внимания. Так, комплексы серебра (I) меди (II) и (I), железа (II) упомянуты лишь в небольшом количестве работ. Примеры систематизированной информации о влиянии геометрии комплексов, заместителей в лиганде на электронные свойства комплексов, которые обуславливают практически значимые характеристики, немногочисленны и требуют дальнейшего развития.

Логика выстраивания материала, продемонстрированная в литературном обзоре, спроецирована и на третью главу диссертации, посвященную обсуждению полученных результатов. Первая часть главы посвящена синтезу и идентификации объектов исследования. Мультикомпонентные реакции привлекают большой интерес и широко используются в области современного органического синтеза и медицинской химии, являются одnoreакторным (one-pot) процессом, в котором из трех или более компонентов получают, без необходимости выделения промежуточных продуктов, сложные органические молекулы с высокими селективностью и выходом из простых и легко доступных исходных компонентов. Среди многих методов синтеза замещенных имидазолов наиболее удобным является реакция Радзишевски, включающая трехкомпонентную циклоконденсацию 1,2-дикарбонильного соединения (обычно 1,2-дикетона), альдегида и ацетата аммония в случае 2,4,5-тризамещенного имидазола. Автор успешно использовал данную реакцию для получения ряда новых 2-замещенных производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов. Помимо этого, приводятся методы синтеза тиофен-содержащих стирильных производных и рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина.

Во второй части главы рассматриваются спектральные и электрохимические свойства полученных лигандов. Для стирильных производных **9-16** проведено количественное исследование *E,Z*-фотоизомеризации, которая конкурирует с фотофизическими процессами дезактивации возбужденных состояний. Исследование серии новых тиофен-содержащих красителей, в том числе имидазо[4,5-

*f*[1,10]фенантролин-содержащих в составе композита с полупроводниковым полимером позволило установить соединения, которые при добавке в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах позволило вдвое увеличить интенсивность их свечения при 15V.

В третьей части главы приводятся результаты исследования комплексообразования производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина с катионами Fe<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Методами UV/Vis- абсорбционной и эмиссионной спектроскопии, масс-спектрометрии, определены устойчивость, состав образующихся комплексов, изучены их оптические свойства. Показано, что увеличение электронодонорных свойств заместителя в положении 2 имидазольного цикла приводит к росту устойчивости комплексов.

Четвертая часть главы 3 посвящена исследованию условий для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы органического лиганда на центральный катион Cu(II), сопровождающийся восстановлением Cu(II)→Cu(I) в составе металлокомплекса с производными 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина. Показана ключевая роль природы заместителя в положении 2 имидазольного цикла. Установлено, что в случае амбидентного 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, имеющего фрагмент азадитиакраун-эфира, возможна стабилизация одновременно Cu(I) и Cu(II) в составе комплекса.

Последняя пятая часть главы 3 содержит информацию о фотофизических и электрохимических свойствах комплексов производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с Ru(II), а также их способности к фотоиндуцированному переносу электрона на полупроводниковую оксидную матрицу (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>), что ведет к росту проводимости под действием видимого света. Автором показано, что увеличение донорной способности имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-содержащего лиганда приводит к увеличению эффективности переноса электрона. Лучшую фотосенсибилизирующую способность демонстрирует комплекс **20**. Композиты на основе комплексов **18-20** были использованы в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров на диоксид азота. Гибридные материалы на основе комплексов имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с Ru(II) продемонстрировали способность к обратимой адсорбции NO<sub>2</sub> при облучении светом видимого диапазона при комнатной температуре, что выгодно отличает их от немодифицированных оксидных материалов, требующих для десорбции газов высокие

температуры. Продemonстрировано, что такие гибридные материалы способны эффективно выступать активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

**При прочтении работы возникли следующие комментарии и замечания:**

1. Автор не рассматривает комплексообразование симметричных производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **9, 10** с ионами переходных металлов, как это сделано для соединений **1-3, 5**. Вместе с тем, симметричные производные **9, 10** являются потенциальными кандидатами в «строительные блоки» или модификаторы металл-органических каркасных структур MOF, многообразие которых на основе фенантролиновых производных автором приведено в литературном обзоре.
2. Взаимодействие соединений **1-3, 5** с парамагнитными ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  вызывает значительные изменения в спектрах флуоресценции лигандов, более контрастные, чем в спектрах поглощения. Использовались ли данные флуориметрического титрования для оценки хотя бы суммарной константы устойчивости комплексов с указанными ионами?
3. На рисунке 27, демонстрирующем схему взаимодействия соединений **1-4, 6** с катионом  $\text{Cu}^{2+}$ , сопровождающегося автовосстановлением  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ , показано образование комплексов  $\text{Cu}^+$ , содержащих, в том числе окисленную форму лиганда, однако в масс-спектрах (рис. П30-32 стр. 181-183 и П36-40 стр. 184-186) автор идентифицировал сигналы комплексов  $\text{Cu}^+$  только с исходной формой лиганда.
4. В экспериментальной части описание  $^1\text{H}$  ЯМР спектров некоторых соединений содержит неточности:  
для 1,10-фенантролин-5,6-диона (**23**), стр.122, в описании ЯМР  $^1\text{H}$  спектра сигналы протонов, являющиеся двойными дублетами с указанными двумя константами ССВ, приведены как простые дублеты;  
для 2-фенил-1H-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина (**1**), стр.125, протон 6 фенантролинового цикла обозначен как 4', а в описании ЯМР  $^1\text{H}$  спектра сигналы протонов, являющиеся двойными дублетами с указанными двумя константами ССВ, приведены как простые дублеты;  
для 5-(1H-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-карбальдегида (**26**), стр. 128, в описании ЯМР  $^1\text{H}$  спектра сигналы при 7.64 и 8.77 м.д. в обоих случаях

отнесены к протонам 2, 5, хотя сигнал при 8.77 м.д. относится к протонам 1, 6 по приведенной в тексте нумерации атомов;

для 4- $\{(E)-2-[5-(1H\text{-имидазо}[4,5-f][1,10]\text{фенантролин-2-ил})\text{тиофен-2-ил}]\text{этинил}\}$ -1-метил-пиридиний йодида (7), стр. 129, в описании ЯМР  $^1\text{H}$  спектра имеются ошибки в номерах протонов при 7.71 м.д. Кроме того, сигналы протонов 1, 11 обычно лежат в более слабом поле по сравнению с сигналами протонов 3, 9 по приведенной в тексте нумерации атомов.

5. Помимо этого, в работе присутствует ряд опечаток и неудачных выражений:

Стр. 38 – «... атом Eu(III)» - надо «...ион Eu(III)».

Стр. 38 – «...при напряжении 18 В устройства...» - поскольку устройство не является источником напряжения, правильнее писать «...при напряжении на устройстве 18 В...».

Стр.76 – «... быстрой внутренней конверсией в триплетное состояние.» В контексте параграфа следовало бы написать «... интеркомбинационной конверсией...».

Стр. 77 – число значащих цифр для значений квантовых выходов *E,Z*-фотоизомеризации соединений **11**, **13** в таблице 2 и в приложении (стр. 169, 170) различное.

Стр. 139 – «... точность не превышала 20 %» - правильнее «... погрешность не превышала 20%».

Стр. 139 – «... изменения в населении основного состояния» - правильнее «...заселенности основного состояния».

Указанные замечания относятся в основном к оформлению или имеют дискуссионный характер, не снижают высокого уровня проведенных исследований, не затрагивают сути полученных результатов и положений, выносимых на защиту, и не ставят под сомнение сделанные выводы.

Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации. По теме диссертационного исследования опубликовано 6 статей, 3 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 в журнале РИНЦ. Основные результаты работы были представлены на авторитетных международных и российских научных конференциях.

#### **Заключение.**

Диссертационная работа Токарева Сергея Дмитриевича «Синтез, физико-химические характеристики и фотоиндуцированные внутримолекулярные процессы производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина и их металлокомплексов» по объему проведенных исследований, актуальности, научной новизне, практической значимости, степени обоснованности научных достижений и выводов **полностью**

соответствует требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации No 842 от 24 сентября 2013 г.«О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), соответствует паспортам специальностей ВАК 02.00.03 - органическая химия и 02.00.04 - физическая химия, а ее автор, **Токарев Сергей Дмитриевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 - органическая химия и 02.00.04 - физическая химия.

12.11.2019 г.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, (02.00.04-физическая химия), ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии отдела СРСОС НИИ физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Южный федеральный университет"



Чернышев Анатолий Викторович

НИИФОХ ЮФУ

344090 г. Ростов-на-Дону

просп. Стачки 194/2,

тел. +7(863)218-40-00, доб.11-545

тел. +7 9185071600

email: anatoly@ipoc.sfedu.ru

Личную подпись  
удостоверяю

Ученый секретарь Совета

Южного федерального университета  
Мирошниченко О.С.

